

02.2.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/16257

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月27日
Date of Application:

出願番号 特願2002-379598
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-379598]

REC'D 19 FEB 2004

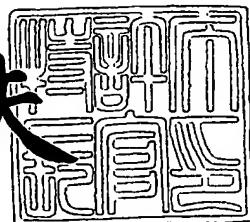
WIPO PCT

出願人 石原産業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月21日

今井康夫



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002059

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 17/00

B09C 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日
市事業所内

【氏名】 佐々木 謙一

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日
市事業所内

【氏名】 桜井 薫

【特許出願人】

【識別番号】 000000354

【住所又は居所】 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号

【氏名又は名称】 石原産業株式会社

【代表者】 溝井 正彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材並びにそれを用いた土壤または水の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】還元剤と金属酸化物とを含むことを特徴とする常圧下で使用するための硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材。

【請求項 2】金属酸化物が酸化鉄及び／又は酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 記載の処理材。

【請求項 3】金属酸化物が下級酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の処理材。

【請求項 4】酸化鉄が、マグнетタイト、過還元マグネットタイト及び／又はベルトライドであることを特徴とする請求項 2 記載の処理材。

【請求項 5】酸化チタンが非化学量論組成のチタン酸化物であることを特徴とする請求項 2 記載の処理材。

【請求項 6】還元剤が亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、亜リン酸、次亜リン酸及びそれらの金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の処理材。

【請求項 7】還元剤と金属酸化物との配合割合が重量比で 0. 1 : 1 ~ 5 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の処理材。

【請求項 8】請求項 1 記載の処理剤材を土壤中に投入し土壤中の硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を分解する土壤の処理方法。

【請求項 9】請求項 1 記載の処理剤材を水中に投入し水中の硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を分解した後処理材を個液分離する水の処理方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、有害な硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を低成本で効率良く分解できる処理材に関する。

【0002】

【従来の技術】

硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物は発ガン性を有するものもあることから、近年、水質汚染物質として排出が厳しく規制されるようになり、化学工業や肥料工業ではその対応が求められている。また、農業においては、肥料中に含まれる有機窒素化合物が、施肥された土壤中で生物分解や酸化分解により、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を生成し、地下水や農業排水を汚染するばかりでなく、酸性土壤の原因となり、農作物の育成を阻害する等深刻な問題を引き起こしている。

【0003】

排水中の硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を処理する方法として、水素還元する方法は白金やパラジウム等の貴金属触媒を同時に用いるので高コストであり、またイオン交換法、逆浸透法、電析法は水中の無機イオン類まで除去してしまうので水質が変化してしまい（例えば非特許文献1参照。）、バクテリアを用いた生物分解は高コストで生態系への影響を無視できないという問題があった。また、酸化チタンや酸化鉄等の金属化合物と白金、パラジウム、ニッケル等の貴金属触媒とを含む固体触媒を用い、還元剤の存在下、廃水を液相に保持しながら120～370℃の温度かつ該廃水が液相を保持する圧力下で廃水中の硝酸態窒素を処理する方法が知られている（特許文献1参照。）。しかし、この方法でも高価な貴金属触媒を用い、更には高温・高圧下で処理するので、大掛かりな装置を必要とする。さらに、土壤中の硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を処理する方法としては、金属鉄や硫化物を土壤に投入する方法が用いられてきたが、金属鉄は地下水が赤く着色する赤水と呼ばれる現象を引き起こし、硫化物は有害な硫化水素を発生させる原因となった。

【0004】

【非特許文献1】

上甲 眞他著、「環境触媒ハンドブック」、初版、エヌ・ティー・エス社刊、2001年11月20日、P89-91

【特許文献1】

特開平9-70589号公報（第1～8頁）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上に述べた従来技術の問題点を克服し、低成本で、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理能力が高く、環境に影響を与え難い安定性に優れた硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの問題点を解決すべく銳意研究を重ねた結果、還元剤と金属酸化物とを含む硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材は、常圧下でも硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理能力が著しく高くなることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

即ち、本発明は還元剤と金属酸化物とを含むことを特徴とする常圧下で使用するための硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材であって、還元剤と金属酸化物とを含み常圧下で用いることを特徴とする。本発明の処理材に含まれる還元剤及び金属酸化物は各々を単独で硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物に接触させても硝酸態及び亜硝酸態窒素の処理能力は高くないが、これらを混合して用いることにより、非常に優れた処理能力が発現する。その理由については良く判っていないが、還元剤や金属酸化物が単独で硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を直接分解するのではなく、金属酸化物がある種の触媒的な働きをして、常圧下でも硝酸態及び亜硝酸態窒素を窒素ガスまたはアンモニアにまで還元分解するのではないかと推測される。このため、個々には反応活性の乏しい還元剤や金属酸化物を用いても、これらを混合して用いることにより硝酸態及び亜硝酸態窒素の処理能力が高くなるのではないかと考えられる。

【0009】

本発明において用いる還元剤は無毒性のものであれば、特に制限は無く、単独または2種以上の還元剤を混合して用いることができ、還元剤の性状は、液体状、固体状、ゲル状等種々のものが用いられる。具体的には、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、亜リン酸及び亜リン酸ナトリウム等のその金属塩、次亜リン酸及び次亜リン酸ナトリウム等のその金属塩、等が挙げられる。本発明を排水処理に適用する場合、還元剤が固体で難水溶性のものであれば、分離が容易であるので好ましく、そのような還元剤としては、亜硫酸ナトリウム、アルカリ金属塩を除く亜リン酸の金属塩、次亜リン酸のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

【0010】

また、本発明において金属酸化物としては、鉄、チタン、アルミニウム、亜鉛、マンガン等の酸化物を用いることができ、これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても、それらの複合酸化物を用いても良い。ここで、金属酸化物とは通常の金属酸化物の他、金属水和酸化物、金属水酸化物をも包含するものである。金属酸化物として酸化鉄及び／又は酸化チタンを用いると、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理能力が高く好ましい。酸化鉄としては、一般式 FeO_x ($1 \leq x \leq 1.5$) で表される化合物であって、具体的には酸化第一鉄 FeO ($x = 1$ の場合)、酸化第二鉄 Fe_2O_3 ($x = 1.5$ の場合)、マグネタイト Fe_3O_4 ($x = 1.33$ の場合)、過還元マグネタイト FeO_x ($1 < x < 1.33$) 及びベルトライド FeO_x ($1.33 < x < 1.5$) が挙げられる。酸化鉄には、硫酸法酸化チタンの製造工程や鉄材の酸洗浄工程で発生する鉄成分を含む廃硫酸を、中和・酸化して得られたものを用いることもできる。例えば、前記の硫酸法酸化チタンの製造工程から発生する鉄成分を含む廃硫酸であれば、水酸化カルシウムや炭酸カルシウム等のカルシウム成分を含む塩基性化合物を用いて中和すると、酸化鉄及び硫酸カルシウムとの混合物が得られ、本発明ではこのような副生物も金属酸化物源として用いることができる。また、酸化チタンとしては、一般式 TiO_x ($1 \leq x \leq 2$) で表される化合物であって、具体的には一酸化チタン TiO ($x = 1$ の場合)、三酸化二チタン Ti_2O_3 ($x = 1.5$ の場合)、二酸化チタン TiO_2 ($x = 2$ の場合) 及び非化学量論組成のチタ

ン酸化物 ($1 < x < 1.5$ 又は $1.5 < x < 2$) が挙げられる。

【0011】

更に、本発明では金属酸化物として、金属成分が有する正常な原子価から算出されるよりも低い比率で酸素を含むもの、所謂下級酸化物を用いると、下級金属金属酸化物の有する還元性と還元剤との相乗効果により、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理能力が高くなるので好ましい。このようなものとして、鉄、チタン、マンガン等の下級酸化物が挙げられる。なかでもマグнетタイト、過還元マグネットタイト、ベルトライド、及び、非化学量論組成のチタン酸化物は、処理能力により一層優れているため、好ましい下級金属酸化物である。

【0012】

本発明の処理材に含まれる前記還元剤と前記金属酸化物との配合割合は、重量比で、 $0.1 : 1 \sim 5 : 1$ の範囲が好ましく、この範囲より還元剤が多くても少なくとも所望の効果が得られ難く、 $0.5 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲にあれば更に好ましい。還元剤と金属酸化物とは単に混合するだけでも良いが、還元剤が固体であれば、作業性を向上させるために、金属酸化物と共に粒状、ペレット状に成形しても良く、その際に、ペントナイト、タルク、クレー等の粘土鉱物をバインダーとして添加しても良い。あるいは、固体還元剤を水溶液にしたり、難水溶性であれば適宜分散剤を加えるなどして水に分散させて、金属酸化物と混合することもできる。その他に、本発明の効果を高める目的で、活性炭、ゼオライト等の吸着材を加えることもできる。

【0013】

本発明で処理することのできる硝酸態窒素含有化合物としては、硝安 (NH_4NO_3)、チリ硝石 (NaNO_3)、硝酸石灰 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸カリ (KNO_3)、硫酸安 (NH_4NO_3 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の混合物)、硝安石灰 (NH_4NO_3 と CaCO_3 の混合物)、カルウレア ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 等や、それらを含む窒素肥料等の組成物が挙げられ、亜硝酸態窒素含有化合物としては、前記硝酸態窒素含有化合物の還元生成物が挙げられる。

【0014】

本発明の処理材は、公知の方法により、排水処理や土壤処理に用いることができる。例えば、排水処理では、本発明の分解材を排水中に投入し、攪拌して硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を処理した後、処理材を濾別しても良く、あるいは活性炭、ゼオライト等の吸着材に担持させ、これを反応塔に充填して用いることもできる。土壤処理では、固体状の処理材であれば土壤を掘り起こし本発明の分解材と混合した後埋め戻したり、液体状であれば土壤に注入する等、土壤の性状、地形等に応じて適宜選択できる。本発明は、常圧下で硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を処理できるので、特別な加圧装置等を必要とせず、前記のような土壤に直接投入する所謂原位置浄化方法に特に有用である。

【0015】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0016】

実施例1

亜硫酸水素ナトリウムとベルトライド (FeO_{1.447}) とを重量比で1対1で混合し、本発明の処理材（試料A）を得た。

【0017】

実施例2

亜硫酸水素ナトリウムとマグнетライト (FeO_{1.333}) とを重量比で1対1で混合し、本発明の処理材（試料B）を得た。

【0018】

実施例3

亜硫酸水素ナトリウムとチタン酸化物 (TiO_{1.82}) とを重量比で1対1で混合し、本発明の処理材（試料C）を得た。

【0019】

比較例1～3

実施例1～3で用いた鉄の酸化物、チタンの酸化物を各々比較用の処理剤とした。（試料D～F）

【0020】

比較例 4

実施例 1 で用いた亜硫酸水素ナトリウムを比較用の処理剤とした。(試料 G)

【0021】

評価方法

実施例 1～3、比較例 1～4 で得られた処理剤(試料 A～G)を 10 ppm の濃度の硝酸カリウム水溶液に 150 g/リットルとなるように添加し、バイヤル瓶に密栓し 24 時間振盪攪拌して処理した。処理後の水溶液に含まれる硝酸イオン濃度を、イオンクロマトグラフ法にて測定した。尚、硝酸イオンの分解反応は pH の影響を受けるため、試料によっては処理前に pH が 6.5～7.5 になるように適宜調整した。例えば、実施例 1 については水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を調整した。

【0022】

評価結果を表 1 に示す。金属酸化物及び還元剤は各々単独で用いると硝酸イオンの処理能力は弱いにもかかわらず、これらを混合して得られた本発明の処理材は、常圧下でも、硝酸イオンの処理能力が高いことがわかった。

【0023】

【表 1】

	試料	硝酸イオンの濃度 (ppm)
実施例 1	A	0.1 以下
実施例 2	B	0.1 以下
実施例 3	C	0.1 以下
比較例 1	D	9.8
比較例 2	E	9.6
比較例 3	F	9.0
比較例 4	G	10.0

【0024】

【発明の効果】

本発明の硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材は、有害な硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を常圧下で処理する能力が優れ、二次的な環境汚染が生じ難く、しかも金属酸化物という低成本材料を用いているため、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を含む排水や土壌の処理材として有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】低成本で、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理能力が高く、環境に影響を与え難い安定性に優れた常圧で使用するための処理剤を提供すること。

【解決手段】処理剤として、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤と酸化鉄、酸化チタンなどの金属酸化物とを含むものを用いる。

【効果】本発明の処理剤は、有害な硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を常圧下で処理する能力が優れ、二次的な環境汚染や土壤劣化が生じ難く、しかも金属酸化物という低成本材料を用いているため、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を含む排水や土壤の処理材として有用である。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-379598
受付番号	50201984614
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-379598

出願人履歴情報

識別番号 [000000354]

1. 変更年月日 1993年 6月21日

[変更理由] 住所変更

住所 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
氏名 石原産業株式会社